ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 SEPTEMBRE 1944 (1).

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** donne lecture du message ci-dessous du Gouvernement Provisoire de la République :

Le Général de Gaulle à Monsieur le Président de l'Institut de France.

Paris, le 3 septembre 1944.

Monsieur le Président,

Le Gouvernement Provisoire de la République Française vous remercie des sentiments que l'Institut de France a bien voulu lui exprimer. Il compte sur le concours traditionnel des Cinq Académies de l'Institut de France pour l'assister dans l'œuvre de rayonnement de la culture française qui, à aucun moment de ces quatre années, n'a cessé de retenir l'attention du Gouvernement.

Veuillez agréer, Monsieur le Président, les assurances de ma haute considération et de mes sentiments distingués.

C. de Gaulle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles recherches sur la configuration de l'acide époxy-2.6 heptène-3 carboxylique-3 a.* Note de MM. **Marcel Delépine** et **Gaston Amiard**.

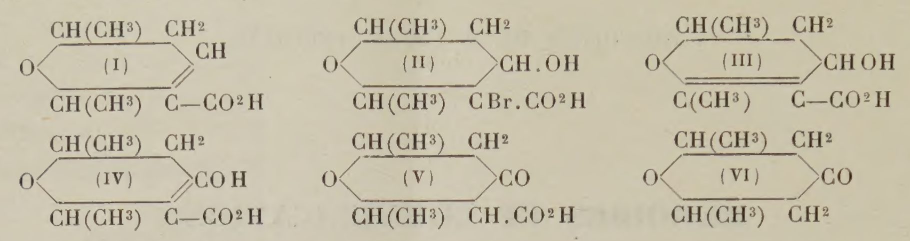
Dans un précédent travail (1), nous avons exposé nos tentatives de détermination de la situation respective des méthyles de l'acide époxy-2.6 heptène-3 carboxylique-3 ou acide diméthyl-2.6 dihydro-5.6 [pyran-1.2] carboxylique-3 (I), fusible à 91°,5, c'est-à-dire de l'acide dit *a* qui est le produit principal de l'oxydation de l'aldéhyde dimère de l'aldéhyde crotonique. De l'obtention d'un époxy-2.6 heptane légèrement dextrogyre, $[\alpha]_D$ 0°,5, résultant de l'hydrogénation de l'époxyheptène très dextrogyre, $[\alpha]_D$ 49°, provenant lui-même de la décarboxylation de l'acide *a* dextrogyre, nous avions conclu

---

(1) La séance, comme les précédentes, est ouverte à 16h30m au lieu de 15h.

(1) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 309.

que les deux méthyles étaient en *trans*; mais, comme nous le faisions remarquer, il eût suffi qu'il restât 1/100 du dérivé hepténique non hydrogéné pour rendre la conclusion hasardeuse.



C'est pourquoi nous avons tenté d'aborder ce même problème par une autre voie. Delépine a montré, dès 1910, que de l'acide en question dérivait facilement un acide hydroxybromé $C^8H^{13}O^4Br$ (II), bien cristallisé et noté, sans plus, que le brome en est arraché quantitativement par ébullition avec des alcalis dilués ([2]). Nous complétons ce travail dans le sens suivant.

Si l'on admet la formule (II) pour le dérivé hydroxybromé, l'acide qui en résulte, par soustraction d'acide bromhydrique, sera (III) ou (IV). De ces deux acides, l'acide (IV) est tautomère de l'acide β-cétonique (V) et, à ce titre, doit perdre facilement CO^2 en se changeant en diméthyltétrahydropyrone (VI). C'est bien ce que l'on observe; l'acide hydroxybromé a donc perdu son acide bromhydrique dans le sens (II) → (IV).

Les expériences exécutées d'abord avec le racémique ont alors été répétées avec l'acide hydroxybromé actif, déjà décrit par Delépine et Willemart ([3]), en l'espèce avec l'acide lévogyre. Si les méthyles sont en *trans*, on doit aboutir à une diméthyltétrahydropyrone active. C'est ce que nous avons constaté. Là encore le pouvoir rotatoire est très petit, $[\alpha]_D + 1°,3$, mais, comme l'acide hydroxybromé d'origine était lévogyre, $[\alpha]_D - 88°,5$, que l'acide débromhydraté l'était aussi avec $[\alpha]_D - 77°$ (environ), nous avons eu cette fois la preuve que les deux méthyles étaient bien en *trans*. Par suite l'acide *b* F 94°, qui accompagne en petite quantité l'acide *a* ([4]), aurait ses deux méthyles en *cis* et l'aldéhyde primitif contiendrait les deux isomères possibles avec prédominance de la forme *trans* diméthylée. On va trouver quelques autres détails dans la partie expérimentale.

Acide d.l-époxy-2.6 heptanone-4 carboxylique-3, $C^8H^{12}O^4$ (IV). — Un gramme d'acide hydroxybromé est dissous dans 25cm³ d'eau de baryte 0,35N (1mol,1 pour une d'acide) et la solution chauffée à reflux à l'ébullition pendant une heure. La consommation de baryte répond à l'équation

$$2C^8H^{13}O^4Br + 2(HO)^2Ba = (C^8H^{11}O^4)^2Ba + Br^2Ba + 4OH^2.$$

([2]) *Comptes rendus*, **150**, 1910, pp. 394 et 535; *Ann. chim. et phys.*, 8e série, **20**, 1910, p. 389.

([3]) *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 313.

([4]) M. Delépine et M. Badoche, *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 413.

La solution, rendue acide par un excès d'acide chlorhydrique, est soumise à de nombreuses extractions à l'éther. L'éther séché, évaporé à petit volume, puis additionné d'éther de pétrole, dépose des cristaux qu'on purifie par passage dans un mélange éther-éther de pétrole (Rdt 88 %). On obtient ainsi des cristaux incolores, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, peu solubles dans l'éther de pétrole froid, mais s'y dissolvant bien à chaud, F 96° (bloc). Combustion : trouvé, C 56,0, H 7,05; calculé, C 5,58, H 7,02.

Cet acide ne décolore que lentement les solutions de brome et de permanganate. Il ne s'est pas hydrogéné, à la pression atmosphérique, en présence de nickel Raney, ni en présence de platine Adams.

d.l-diméthyltétrahydropyrone $C^7H^{12}O^2$ (VI). — Si l'on chauffe l'acide précédent à 100°, dans un tube scellé vide, on provoque un dégagement de gaz carbonique correspondant à une décomposition de 40 % environ, avec formation de diméthyltétrahydropyrone et d'une résine encore acide. La résinification est atténuée si l'on se contente de faire bouillir l'acide dissous dans 5 p. d'eau; il se produit un dégagement gazeux assez vif; après une demi-heure, la solution refroidie et rendue alcaline cède à l'éther de la diméthyltétrahydropyrone avec un rendement de 54 %. Celle-ci distille de 59 à 62° sous 14^{mm}, sous forme d'un liquide mobile, d'odeur agréable; d_4^0 0,9968; d_4^{14} 0,9856; n_D^{14} 1,447. D'où R. M. 34,75, alors que les formules cétonique et énolique exigent respectivement 33,98 et 35,03.

Nous avons préparé la semicarbazone $C^8H^{15}O^2N^3$ de notre dérivé hydropyronique; elle se présente en prismes obliques, fondant à 194-195° au bloc, à 185-186° au tube capillaire, assez solubles dans l'alcool méthylique, assez peu dans l'alcool éthylique, insolubles dans l'éther. N % trouvé 7,55 au lieu de 7,56. Borsche (5) a indiqué F 192°. L'oxime $C^7H^{13}O^2N$ est en cristaux incolores, solubles dans les alcools méthylique et éthylique et dans l'éther, plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, ce qui permet de la faire cristalliser aisément. F 93° (par chauffage progressif), alors que Borsche et Thiele (6) ont indiqué 82-83°.

Pour nous assurer que nous étions bien en présence de diméthyltétrahydropyrone, nous avons reproduit l'hydrogénation de la diméthylpyrone en présence de palladium colloïdal selon Borsche et avons obtenu le tétrahydrure passant à 63-66° sous 18^{mm}, avec les mêmes propriétés organoleptiques que pour le produit issu de l'aldéhyde dicrotonique. Sa semicarbazone et son oxime ont montré les mêmes points de fusion que ci-dessus, soit séparément, soit en mélange. Comme on va voir que la configuration *trans*-diméthylée convient au dérivé dicrotonique *a*, il en résulte que l'hydrogénation de la diméthylpyrone conduit ainsi au dérivé *trans*, à moins que, par une coïncidence peu probable, mais non impossible, tous ces corps, qu'ils soient *cis* ou *trans*, aient les mêmes points de fusion.

Composés actifs. — Les mêmes expériences ont été reproduites à partir de l'acide hydroxybromé lévogyre; l'acide cétone n'a pas cristallisé; il avait $[\alpha]_D - 77°$, dans l'eau (c 6,2 %); il a fourni, passant à 65° sous 20^{mm}, une diméthyltétrahydropyrone ayant les pouvoirs rotatoires suivants dans l'éther, c 15,4 % : $[\alpha]_{589} + 1°,3$; $[\alpha]_{546} + 1°,9$; $[\alpha]_{436}$ 2°,3.

La semicarbazone correspondante a fondu, comme la racémique, à 194-195° (bloc), 184-186° (chauffage progressif); dans l'alcool méthylique, c 4,5 %, elle a donné $[\alpha]_{589} + 2°$; $[\alpha]_{546}$ 2°,7.

---

(5) *Ber. d. chem. Ges.*, 48, 1915, p. 685.

(6) *Ibid.*, 56, 1923, p. 2014.

MICROBIOLOGIE. — *Le milieu de culture à base de digestion papaïnique de viande et l'obtention de ferments microbiens (protéases, amylases) à partir de germes divers, Bacille tétanique, B. subtilis etc.* Note de MM. **Gaston Ramon, Louis Nicol,** Mlle **Germaine Amoureux** et M. **Jacques Pochon.**

Nous avons mis au point, en 1941, un milieu de culture à base de digestion papaïnique de viande impropre à l'alimentation de l'Homme, et nous avons tout de suite adapté ce milieu à la production des toxines telles que les toxines diphtérique, tétanique, staphylococcique ([1]) destinées à l'obtention, en très grandes quantités, des anatoxines correspondantes, lesquelles sont utilisées dans la pratique généralisée des vaccinations préventives et dans l'anatoxithérapie. Un tel milieu, d'une préparation commode et très économique, surtout dans la période actuelle, donne, entre les mains des expérimentateurs qui l'emploient comme entre nos mains, des toxines et partant des anatoxines de valeur immunisante relativement élevée ([2]).

Pour les besoins de divers essais concernant les ferments que certains germes sont capables d'élaborer dans les bouillons de culture ([3]), nous avons été amenés à rechercher si notre milieu, à base de digestion papaïnique, peut être mis à profit pour l'obtention de ces ferments comme il l'est pour la production des toxines.

Nous avons pu nous rendre compte, en premier lieu, que le filtrat de la culture du bacille du tétanos en *bouillon papaïnique* contient bien, outre la toxine spécifique, le ferment gélatinolytique dont l'existence avait été signalée en 1925 par Dernby et Walbum ([4]). La formule de ce bouillon est, rappelons-le, la suivante ([5]) :

On mélange $4^{kg},500$ de viande de Cheval dégraissée et hachée, $1^{kg},100$ de foie de Cheval et 22^{l} d'eau; on porte à 50°. On ajoute 22^{g} de papaïne que l'on répartit, en agitant, dans la masse du mélange, puis on chauffe progressivement jusqu'à 85°, en l'espace d'une heure environ. On filtre à chaud sur papier. On vérifie le pH, qui doit être ajusté à pH 5,8. On répartit en flacons d'Erlenmeyer de 3^{l} à raison de 2^{l} par flacon, puis on additionne de 8^{g} de glucose et de $2^{g},5$ de caillots de sang desséché de Cheval par litre. On sème alors, dans chaque flacon, la souche appropriée de bacille tétanique. Après deux semaines de séjour à la température de 34°, on filtre sur bougie de porcelaine.

Le pouvoir gélatinolytique du filtrat est évalué à l'aide de la technique

---

([1]) G. Ramon, Mlle G. Amoureux et J. Pochon, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 836; G. Ramon, J. Pochon et Mlle G. Amoureux, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 1502; G. Ramon, Mlle G. Amoureux et J. Pochon, *Revue d'Immunologie*, 8, 1942, p. 1.

([2]) P. Sédallian, *Revue d'Immunologie*, 10, 1944 (sous presse); Paul Bordet, de l'Institut Pasteur de Bruxelles, (communication personnelle).

([3]) Voir à cet égard G. Ramon, *Comptes rendus*, 218, 1944, pp. 253, 535 et 895.

([4]) *Bioch. Zeitsch.*, 138, 1925, p. 505.

([5]) G. Ramon, Mlle G. Amoureux et J. Pochon, *C. R. Soc. Biol.*, 137, 1943, p. 350.

précisée antérieurement ([6]) et qui consiste essentiellement à rechercher quelle est la plus petite dose de filtrat qui amène, en l'espace de 4 heures à 45°, la gélatinolyse de 1^{cm^3} de gélatine à 3 %. Cette dose représentant conventionnellement l'unité gélatinolytique. Dans ces conditions, le pouvoir gélatinolytique de nos filtrats oscille autour de 6 unités par centimètre cube, atteignant jusqu'à 12 et 15 unités ([7]). Ainsi, dans le milieu préparé comme il vient d'être indiqué, l'obtention de la gélatinase tétanique est de règle. Si dans certains filtrats son taux est parfois faible (2 unités), il n'est jamais nul, contrairement à l'opinion émise jadis par Dernby et Walbum, qui opéraient avec des milieux de culture tout à fait différents. Ajoutons que notre milieu permet d'éviter la concentration du filtrat, concentration dont récemment Hermann et F. Schultze ont été obligés de faire usage pour obtenir une gélatinase tétanique suffisamment active ([8]).

Dans une deuxième série de recherches, nous avons étudié la production, toujours en milieu à base de digestion papaïnique de viande, d'une part de la gélatinase, d'autre part de l'amylase, élaborées par certaines variétés de *B. subtilis*. Nous nous sommes servis, dans ce but, de la formule de bouillon que nous avons fait connaître pour l'obtention de la toxine diphtérique et que voici résumée ([9]) :

Quatre kilos de viande de Cheval sont mis dans 18^l d'eau. Le tout est porté à 50°. On ajoute 36^g de papaïne. On chauffe jusqu'à 85°, en l'espace d'une heure. On filtre sur papier mou. On amène à pH 8,4, après quoi le liquide est additionné de 5 % de levure fraîche de boulangerie, chauffé un quart d'heure à 90° et filtré sur papier dur. On ajoute 5 ‰ d'acétate de sodium et l'on répartit en ballons de Fernbach de 2^l sous le volume de 500^{cm^3} de liquide par ballon. On stérilise à l'autoclave à 112° pendant 30 minutes, puis on ajoute aseptiquement dans chaque ballon une solution stérile contenant $1^g,25$ de glucose et 3^g de maltose [ce dernier pouvant être remplacé par 8^g d'extrait de malt commercial ([10])]. L'ensemencement est réalisé avec une souche de *B. subtilis* convenablement choisie. La culture est filtrée sur bougie de porcelaine au bout de 8 à 10 jours de végétation à l'étuve à la température de 35°. Le filtrat est alors examiné quant à son contenu en gélatinase et en amylase.

Le dosage du pouvoir gélatinolytique est effectué selon une technique analogue à celle que nous avons établie pour l'appréciation de la gélatinase du *B. tétanique*. Pour les filtrats obtenus dans les conditions indiquées et avec les

---

([6]) G. Ramon, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 253.

([7]) Signalons que les mêmes filtrats renferment par centimètre cube de 80 000 à 150 000 doses mortelles de poison tétanique (pour le Cobaye de 350^g), et que leur pouvoir antigène varie entre 25 et 50 unités de floculation.

([8]) *Zeitsch. f. Physiol. Chim.*, 274, 1942, p. 157.

([9]) G. Ramon, Mlle G. Amoureux et J. Pochon, *Annales Institut Pasteur*, 68, 1942, p. 161.

([10]) G. Ramon, J. Pochon, Mlle G. Amoureux et R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1942, p. 473.

souches utilisées, il suffit en général de 0,05 à $0^{cm^3},01$ pour amener, après 4 heures à l'étuve à 45°, la gélatinolyse de 1^{cm^3} de gélatine à 3 %. D'après la convention que nous faisons intervenir en pareil cas, les filtrats titrent donc de 20 à 100 unités gélatinolytiques par centimètre cube.

Pour apprécier le pouvoir amylolytique des filtrats de *B. subtilis*, on prépare une série de tubes renfermant 1^{cm^3} d'une solution à 2 % d'amidon soluble et des quantités variables de filtrat. Après un contact de 4 heures à l'étuve à 45°, on ajoute une ou deux gouttes de solution iodo-iodurée de Gram. Dans les tubes où l'amidon n'est pas hydrolysé, la coloration est bleue; au fur et à mesure de la formation d'érythrodextrine, la coloration est d'abord violette, puis rouge lorsque l'érythrodextrine existe seule. Le mélange est incolore quand l'amidon est transformé totalement en achroodextrine et en maltose. La plus petite dose de filtrat qui en 4 heures à 45° hydrolyse 1^{cm^3} d'amidon à 2 %, et donne, de ce fait avec la solution de Gram un mélange incolore, représente, conventionnellement pour nous, l'unité amylolytique. Les filtrats obtenus dans les conditions de nos essais titrent de 2 à 30 unités au centimètre cube ([11]).

De l'ensemble de nos essais, il ressort que le milieu à base de digestion papaïnique de viande, par exemple de viande impropre à l'alimentation de l'Homme, convient pour la production des ferments microbiens, sous la réserve de l'emploi, pour la préparation de ce milieu, de formules spécialement adaptées aux différentes sortes de ferments. De même qu'il fournit des toxines de haute valeur antigène, de même notre milieu permet d'obtenir des ferments microbiens possédant une activité diastasique appréciable.

M. **Auguste Chevalier** fait connaître à l'Académie les pertes considérables subies par les collections scientifiques de l'*Université de Caen* du fait des événements de guerre.

M. **Charles Jacob** donne lecture d'une lettre qu'il a reçue à ce sujet de M. Alexandre Bigot, Correspondant de l'Académie.

CORRESPONDANCE.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les équations de l'hydrodynamique des fluides visqueux et la notion de fluide incompressible en relativité générale.* Note de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Élie Cartan.

On sait qu'en hydrodynamique classique les mouvements irrotationnels des fluides incompressibles visqueux coïncident avec ceux des fluides parfaits.

([11]) Une amylase d'orge ayant un titre de 100 unités, selon la technique du *Codex*, offre selon notre technique un titre de 2500 à 3000 unités.

Je me propose, dans la présente Note, d'indiquer ce qui semble être la généralisation la plus naturelle des équations de Navier et d'étudier dans quelle mesure le résultat classique que je viens de rappeler s'étend à l'hydrodynamique relativiste. J'utiliserai ici les notations de mes travaux antérieurs ([1]); en particulier :

u_α désigne le vecteur-vitesse unitaire,

$F = \exp. \int_{p_0}^{p} \frac{dp}{\rho + p}$, l'indice du fluide,

$C_\alpha = F u_\alpha$ le vecteur-courant ([2]). Ce vecteur admet dans la métrique d'Eisenhart $\overline{ds^2} = F^2 ds^2$, les composantes contravariantes $\overline{C^\alpha} = F^{-1} u^\alpha$.

I. Dans un milieu admettant la métrique $ds^2 = g_{\alpha\beta} dx^\alpha dx^\beta$, introduisons la déformation infiniment petite définie par le vecteur V_α. Le milieu déformé ayant pour métrique ds_1^2, la partie principale de $ds_1^2 - ds^2$ s'écrit

$$(\nabla_\alpha V_\beta + \nabla_\beta V_\alpha)\, dx^\alpha dx^\beta.$$

Il en résulte qu'à la déformation correspondent les fonctions caractéristiques

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\nabla_\alpha V_\beta + \nabla_\beta V_\alpha).$$

Ceci étant posé, considérons un fluide visqueux que *nous caractérisons par sa métrique d'Eisenhart*. La déformation infiniment petite est définie par le vecteur $C_\alpha \overline{ds}$, de sorte que la vitesse de déformation du fluide a pour composantes

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\overline{\nabla}_\alpha C_\beta + \overline{\nabla}_\beta C_\alpha),$$

où $\overline{\nabla}_\alpha$ désigne l'opérateur de dérivation covariante dans $\overline{ds^2}$. On en déduit aisément l'expression correspondante du tenseur d'énergie

$$T_{\alpha\beta} = (\rho + p) u_\alpha u_\beta - (p - \lambda F^2 \overline{\nabla}_\rho \overline{C^\rho}) g_{\alpha\beta} + 2\mu\gamma_{\alpha\beta}, \tag{1}$$

où λ et μ désignent deux scalaires caractérisant le fluide. Celui-ci sera dit normal si $\lambda = 0$. En exprimant que le tenseur $T_{\alpha\beta}$ est conservatif, on obtient le système différentiel aux lignes de courant

$$(\rho + p) u^\alpha \nabla_\alpha u_\beta = (g_\beta^\alpha - u^\alpha u_\beta)\left[\partial_\alpha p - \lambda\, \partial_\alpha (F^2 \overline{\nabla}_\rho \overline{C^\rho}) - 2\mu \nabla_\rho \gamma_\alpha^\rho\right], \tag{2}$$

qui généralise le système des équations de Navier.

II. Du fait de certaines difficultés, plusieurs définitions de l'incompressibilité se trouvent en présence en hydrodynamique relativiste. Je n'ai personnellement

---

([1]) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 58, 1941, p. 285-304; 60, 1943, p. 247-288.

([2]) Cf. SYNGE, *Proc. London Math. Soc.*, 2e série, 43, 1937, p. 385.

utilisé que l'une ou l'autre des suivantes : un fluide est dit incompressible A [3] si $\nabla_\rho u^\rho = 0$; il est dit incompressible B si $\nabla_\rho C^\rho = 0$. Considérons un fluide visqueux normal sur lequel nous faisons les deux hypothèses suivantes :

a. il est incompressible B ($\nabla_\rho C^\rho = 0$);

b. il est en mouvement irrotationnel ($\nabla_\alpha C_\beta - \nabla_\beta C_\alpha = 0$).

Par un calcul facile, mais un peu long, on en déduit les relations

$$\nabla_\rho \gamma^\rho_\alpha = \left[\frac{1}{2} R + \chi\rho - \Delta_2(\log F)\right] C_\alpha;$$

par suite le système différentiel (2) prend la forme simple

$$\overline{C^\alpha} \overline{\nabla_\alpha} C_\beta = 0.$$

Théorème. — *Dans le mouvement irrotationnel d'un fluide visqueux, normal, incompressible* B, *comme dans le mouvement d'un fluide parfait, les lignes de courant sont géodésiques de la métrique d'Eisenhart.*

Il en est encore de même si au lieu de supposer le fluide normal, on suppose la pression constante le long des lignes de courant.

III. Dans le cas d'un fluide parfait, la définition B de l'incompressibilité conduit à la relation

$$\rho - p = \text{const.} \quad \text{(le long des lignes de courant)}.$$

Dans un tel fluide, supposé homogène, la vitesse de propagation d'une onde est égale à celle de la lumière, ce qui est tout à fait satisfaisant.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Extrémales d'une intégrale de surface* $\iint g(p, q)\,dx\,dy$. Note de M. **Paul Belgodère**, présentée par M. Élie Cartan.

Appelons surface indicatrice des aires l'enveloppe, lorsque p et q varient, du plan

$$\text{(P)} \qquad Z = pX + qY - g(p, q).$$

L'élément d'intégration $g\,dX\,dY$ est alors mesuré par le volume d'un cylindre, dont une base est située dans le plan

$$Z = pX + qY,$$

et se projette suivant l'élément $dX\,dY$, et dont l'autre base est située dans le plan (P). L'indicatrice des aires est donc intrinsèquement liée à la géométrie

(3) Cette définition a été utilisée par Schwarzschild et Synge; elle a été indiquée par van Dantzig (*Nederl. Akad. Wet. Proc.*, 43, 1940, pp. 609-618).

considérée, dans tout changement de coordonnées curvilignes dont le déterminant fonctionnel est égal à 1.

Le point de contact N

$$X = g'_p, \qquad Y = g'_q, \qquad Z = pX + qY - g(p, q)$$

de (P) avec son enveloppe donne une interprétation de la pseudonormale ON à l'élément de contact x, y, z, p, q, déjà considérée par É. Cartan et G. Choquet.

Dans le cas particulier où $g(p, q)$ ne dépend pas de x, y, les surfaces extrémales de l'intégrale de surface correspondent par plans tangents parallèles à l'indicatrice des aires *avec conjugaison des asymptotiques*, car les asymptotiques de l'indicatrice sont données par

$$g''_{q^2}\, dX^2 - 2 g''_{pq}\, dX\, dY + g''_{p^2}\, dY^2 = 0,$$

alors que la condition d'extremum est

$$r g''_{p^2} + 2 s g''_{pq} + t g''_{q^2} = 0.$$

Les propriétés de l'indicatrice des aires (à laquelle on peut faire subir une homothétie ou une translation arbitraires) caractérisent les surfaces extrémales. Si l'indicatrice est un hélicoïde droit, les surfaces extrémales sont les surfaces moulures dont le plan du profil générateur reste vertical. Si l'indicatrice est une courbe, les surfaces extrémales sont des surfaces réglées dont les génératrices sont parallèles aux tangentes de la courbe. Si l'indicatrice est une sphère, une quadrique à centre ou un paraboloïde, les extrémales sont les surfaces minima ordinaires ou celles qui s'en déduisent par affinité ou dégénérescence. La propriété pour les surfaces minima ordinaires de porter des faisceaux *isothermes* d'asymptotiques (l'isothermie pouvant être considérée, du point de vue topologique, par le fait que les asymptotiques d'un faisceau possèdent la *propriété de l'hexagone* par rapport aux courbes de longueur nulle) donne comme cas limite, par affinité et dégénérescence d'une quadrique à centre en un paraboloïde, que les surfaces représentatives de fonctions harmoniques (z fonction harmonique de x et y), extrémales de $\iint (p^2 + q^2)\, dx\, dy$, ont leurs asymptotiques qui se projettent sur le plan x, y suivant une famille isotherme. Ces propriétés d'isothermie ne s'étendent d'ailleurs pas au cas le plus général des extrémales d'une expression $g\, dx\, dy$.

Deux surfaces ne peuvent être surfaces extrémales d'une même expression inconnue (fonction de p, q seulement) que si elles satisfont à une certaine condition de compatibilité; il doit exister une troisième surface indicatrice dont les directions d'asymptotiques dans chaque direction de plan tangent sont connues (conjuguées communes par rapport aux deux couples de directions d'asymptotiques des surfaces données).

Le développement de ces différents résultats fera l'objet d'une publication ultérieure.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions méromorphes dans le cercle unité et couvrant une aire bornée.* Note [1] de M. **Jacques Dufresnoy**, présentée par M. Paul Montel.

Lemme. — *Soit une fonction $w = f(z)$ holomorphe dans $|z| < 1$ et représentant biunivoquement ce cercle sur un domaine riemannien d'aire finie s. La longueur l de l'arc de courbe du plan des w correspondant au segment $(-r, +r)$ de l'axe réel du plan des z satisfait à l'inégalité*

$$l < k\sqrt{s \log \frac{1+r}{1-r}},$$

où k désigne une constante numérique.

Pour établir ce résultat [2], nous ferons, avec correspondance des axes réels, la représentation conforme sur la couronne $\rho_0 < |\zeta| < 1$ du domaine doublement connexe obtenu en fendant le cercle $|z| < 1$ suivant le segment $(-r, +r)$. La fonction $w = f(z)$ devient ainsi une fonction $w = F(\zeta)$ définie dans la couronne. Soit $l(\rho)$ la longueur de la courbe fermée du plan des w correspondant à $|\zeta| = \rho$. La relation de Gauss, appliquée à la fonction sous-harmonique $|F'(\zeta)|$ relativement au domaine $\rho' < |\zeta| < \rho$, montre aussitôt que

$$\rho \frac{d}{d\rho}\left(\frac{l(\rho)}{\rho}\right) = \rho \int_{|\zeta|=\rho} \frac{d}{d\rho} |F'(\zeta)|\, d\theta$$

est une fonction croissante de ρ. Cette fonction s'annule pour $\rho = \rho_0$; elle est donc positive pour $\rho > \rho_0$. D'où

$$l(\rho) > 2l. \tag{1}$$

Soit alors $s(\rho)$ l'aire du domaine riemannien du plan des w correspondant à $\rho_0 < |\zeta| < \rho$. On a

$$l^2(\rho) \leqq 2\pi\rho \frac{ds(\rho)}{d\rho}.$$

En utilisant la relation (1) et intégrant entre ρ_0 et 1, on en déduit une borne supérieure de l. Il ne reste plus qu'à évaluer ρ_0 en fonction de r. Pour cela on représente conformément le demi-plan $\mathcal{I}z > 0$ sur le rectangle

$$-\log\frac{1}{\rho_0} < \mathcal{R}Z < \log\frac{1}{\rho_0}, \qquad 0 < \mathcal{I}Z < \pi,$$

le côté vertical gauche de celui-ci correspondant au segment $(-r, +r)$, le

(1) Séance du 16 août 1944.

(2) On obtiendrait un résultat plus précis en utilisant le développement de $f(z)$ en série de puissances. Mais la démonstration indiquée dans le texte prépare l'étude des fonctions méromorphes que nous faisons à la fin de la présente Note.

côté vertical droit au *segment* formé par la réunion des deux demi-droites $[(1/r), +\infty]$, $[-\infty, -(1/r)]$. La fonction $\zeta = e^{Z(z)}$, convenablement prolongée, réalise la représentation conforme du cercle fendu sur la couronne. Un calcul immédiat montre qu'au voisinage de $r = 1$, on a

$$\frac{4}{\pi}\log\frac{1}{\rho_0} \sim \frac{\pi}{\log\frac{1+r}{1-r}},$$

ce qui achève la démonstration.

THÉORÈME 1. — *Soit, définie pour $t > 0$, une fonction $h(t)$ monotone, positive, tendant vers zéro avec t et telle que*

$$(2) \qquad \int_0 \sqrt{\frac{h(t)}{\log\frac{1}{t}}}\,\frac{dt}{t} < \infty.$$

Si l'aire décrite par $w = f(z)$ lorsque z décrit la partie du cercle unité intérieure à $|z-1| < t$ est inférieure à $h(t)$, la courbe décrite par w lorsque z décrit le rayon $(0, 1)$ est de longueur finie.

Considérons en effet les points P_n d'affixes $z_n = 1 - (1/2)e^{-e^n}$. Dans le cercle de centre P_n et de rayon $1 - z_n$ et relativement au segment P_nP_{n+1}, nous pouvons appliquer le lemme et trouver ainsi une borne supérieure de l'arc de courbe correspondant au segment P_nP_{n+1}; d'où $\Sigma l_n < \infty$.

Ce théorème permet de préciser un résultat dû à M[lle] Ferrand (³) :

THÉORÈME 2. — *Soient $w = f(z)$ satisfaisant aux hypothèses du lemme et $h(t)$ vérifiant les conditions énoncées dans le théorème 1. Pour chaque point $e^{i\theta}$ de la circonférence unité, exception faite d'un ensemble de h-mesure nulle, la longueur de l'arc de courbe du plan des w correspondant au segment rectiligne $(re^{i\theta}, e^{i\theta})$ du plan des z est égale à*

$$O\left[\int_0^1 \sqrt{\frac{h[2(1-r)t]}{\log\frac{1}{t}}}\,\frac{dt}{t}\right].$$

On obtient (après une extension convenable du lemme) une limitation analogue si, au lieu du rayon aboutissant au point $e^{i\theta}$, on envisage un arc de courbe aboutissant en ce point et présentant une tangente qui varie continûment et tend vers une position limite non orthogonale au rayon.

Les théorèmes 1 et 2 peuvent s'étendre aux fonctions méromorphes à condition de remplacer *aire s* et *longueur l* par *aire sphérique* S et *longueur sphérique* L, la variable w étant maintenant représentée sur la sphère de Riemann.

Le lemme ne peut être appliqué directement, mais on a encore, avec des

---

(³) *Annales Éc. Norm. Sup.*, 59, 1942, pp. 43-106, Chap. I.

notations qui se comprennent d'elles-mêmes,

$$L^2(\rho) < 2\pi\rho \frac{dS(\rho)}{d\rho}.$$

Par conséquent il existe une valeur ρ pour laquelle

$$L(\rho) < \sqrt{\frac{2\pi S}{\log \frac{1}{\rho_0}}} < 2k\sqrt{S \log \frac{1+r}{1-r}}.$$

Au segment P_nP_{n+1} correspond donc un arc de longueur L_n, avec $\Sigma L_n < \infty$, ce qui démontre le théorème 1. Le théorème 2 s'en déduit aussitôt.

THÉORIE DES VIBRATIONS. — *Sur les fréquences propres des arbres vibrant en torsion.* Note de M. **Georges Lehr**, transmise par M. Émile-Georges Barrillon.

J'ai montré [1] qu'on peut former l'équation aux carrés des fréquences propres d'un arbre vibrant en torsion, en calculant une suite de polynomes par la loi de récurrence

(1) $$F_{2N-3} = xF_{2N-4} - s_{2N-3}F_{2N-5}, \qquad F_{2N-2} = F_{2N-3} - s_{2N-2}F_{2N-4},$$

dont la forme dépend de la parité du rang des polynomes [2]. On en déduit les propriétés suivantes :

1. Rangeons les racines de chaque polynome dans l'ordre des grandeurs croissantes et appelons $r_{n,m}$ la $m^{\text{ième}}$ racine du polynome F_n. Il résulte de la loi de récurrence et des changements de signe des polynomes que leurs racines se classent comme il est indiqué au tableau suivant :

F_1	–	–	–	$r_{1,1}$	–	–	–	–	–	–	–
F_2	–	–	–	–	$r_{2,1}$	–	–	–	–	–	–
F_3	–	–	$r_{3,1}$	–	–	$r_{3,2}$	–		–	–	–
F_4	–	–	–	$r_{4,1}$	–	–	$r_{4,2}$	–	–	–	–
F_5	–	$r_{5,1}$	–	–	$r_{5,2}$	–	–	$r_{5,3}$	–	–	–
F_6	–	–	$r_{6,1}$	–	–	$r_{6,2}$	–	–	$r_{6,3}$	–	–
F_7	$r_{7,1}$	–	–	$r_{7,2}$	–	–	$r_{7,3}$	–	–	$r_{7,4}$	–
F_8	–	$r_{8,1}$	–	–	$r_{8,2}$	–	–	$r_{8,3}$		–	$r_{8,4}$
.....											

Ce tableau classe uniquement les racines appartenant à trois polynomes consécutifs d'ailleurs quelconques, mais ne classe pas les racines séparées par un intervalle plus grand, racines qui dans une même colonne ne sont généralement pas égales.

---

(1) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 421.

(2) Dans la Note précitée, l'expression de F_{2N-2} est entachée d'une erreur typographique.

Le rang d'une racine étant égal au degré (nombre de nœuds) de la vibration correspondante, on en déduit qu'*en ajoutant une masse et son tronçon à un système donné, on abaisse la valeur de la fréquence propre de chaque degré et l'on introduit une fréquence nouvelle, supérieure à la fréquence la plus haute du système primitif*.

2. Lorsqu'on fait varier de zéro à l'infini une des masses extrêmes du système, sans toucher aux autres ni aux tronçons, les fréquences des divers degrés décroissent en restant comprises entre deux limites. Les champs de variation des diverses fréquences ne se recoupent pas, de sorte qu'une fréquence de degré donné ne peut jamais descendre jusqu'à la limite supérieure de la fréquence de degré immédiatement inférieur. Par suite, *il existe des valeurs que les fréquences propres d'un système ne peuvent jamais prendre quand on se borne à faire varier une masse extrême*. Par exemple, on ne peut abaisser la plus basse fréquence au-dessous d'une certaine limite. Par contre on peut élever, autant qu'on le désire, la plus haute fréquence.

3. *Lorsqu'on ajoute à un système une masse et son tronçon, le nouveau système ne peut avoir aucune fréquence commune avec l'ancien*. Ceci résulte de l'impossibilité d'avoir une racine commune à deux polynomes dont les indices ne diffèrent que de 2, sinon cette racine serait commune à tous les polynomes de la suite, chose impossible, car F_1 et F_2 ne peuvent s'annuler pour la même valeur de x.

4. Par contre, lorsque les indices de deux polynomes diffèrent de plus de 2, ils peuvent avoir une racine commune. Supposons que $F_{2q}(a)=0$ et cherchons la condition pour que $F_{2p}(a)=0$, p étant supérieur à $q+1$. On trouve, par les relations de récurrence,

$$F_{2p}(a)=F_{2q+1}(a)\times F_{2q+3,\,2p}(a), \tag{2}$$

en appelant $F_{2q+3,\,2p}$ un polynome formé comme F_{2p} mais en partant de s_{2q+3} au lieu de s_1. Comme $F_{2q+1}(a)\neq 0$, il faut que $F_{2q+3,\,2p}(a)=0$, ce qui signifie que le système formé par les $p-q$ dernières masses doit admettre la fréquence $\sqrt{a}$. *Quand, à un système admettant la fréquence propre $\sqrt{a}$, on ajoute un certain nombre de masses, le système ainsi formé n'admet la fréquence $\sqrt{a}$ que si le système constitué par l'ensemble des masses additionnelles admet aussi cette fréquence*.

5. Il est remarquable que la rigidité du tronçon qui relie les deux systèmes partiels puisse être quelconque. On peut, en particulier, la supposer infinie, c'est-à-dire admettre que la première masse du second système coïncide avec la dernière masse du premier. Supposons en outre qu'il y ait seulement deux masses additionnelles. Pour qu'elles admettent la fréquence $\sqrt{a}$, il faut que $s'_1+s'_2=a$, en appelant s'_1 et s'_2 les carrés des fréquences propres individuelles de ces masses. Si l'on choisit $s'_2>a$, s'_1 doit être négatif, ce qui conduirait à une masse négative. Une telle masse n'existe pas, mais, dans l'hypothèse où

il y a coïncidence entre les masses, le signe de s'_1 signifie qu'il faut retrancher de la matière. On peut imaginer s'_2 choisi de telle sorte qu'il faille retrancher la totalité de la matière. Le nouveau système a, dans ces conditions, le même nombre de masses que l'ancien; il admet, comme lui, la fréquence $\sqrt{a}$, mais il en diffère par la grandeur m_p de la dernière masse et la rigidité c_{p-1} du dernier tronçon. Comme on le voit aisément, *la condition nécessaire et suffisante pour que la fréquence $\sqrt{a}$ soit commune aux deux systèmes est que l'expression $K = (1/m_p) - (a/c_{p-1})$ ait même valeur dans chacun d'eux.* Le degré de cette fréquence est alors le même. Dans le cas où le premier système admet seul la fréquence $\sqrt{a}$, la fréquence de même degré du second système est supérieure ou inférieure à $\sqrt{a}$, selon que la valeur de K dans le second système est supérieure ou inférieure à sa valeur dans le premier.

S'il existe un nœud entre les masses m_p et m_{p-1}, on peut remplacer m_p et le tronçon qui la joint au nœud, par une masse infinie placée au nœud. La position du nœud est donc définie par $1/\gamma_{p-1} = -(K/a)$, γ_{p-1} étant la rigidité du tronçon compris entre le nœud et m_{p-1}; par suite, il est nécessaire que $K < 0$, autrement dit, *la fréquence propre de la vibration doit être supérieure à la fréquence propre individuelle de la masse extrême.* Si $K > 0$, il n'y a pas de nœud entre m_p et m_{p-1}, et l'on peut remplacer m_p par une masse égale à $1/K$ coïncidant avec m_{p-1}. Le même calcul, appliqué au nouveau système, montre s'il existe ou non, pour la fréquence $\sqrt{a}$, un nœud entre m_{p-1} et m_{p-2}, et ainsi de suite.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Catalyse de l'insolubilisation photochimique du soufre.* Note ([1]) de MM. **Charles Dufraisse**, **Christian Pinazzi** et **Jean Baget**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ayant constaté chez le rubrène des propriétés catalytiques pour la formation photochimique du soufre insoluble ([2]), nous avons recherché la même propriété chez de nombreux composés organiques, 60 au total. Un petit nombre seulement d'entre eux se sont montrés notablement actifs, aucun d'ailleurs ne dépassant le rubrène; ce sont : diphényl-9.10naphtacène, diphényl-9.11 naphtacène, triphényl-9.10.11naphtacène, *bis* (*p*-bromophényl)-9.11diphényl-10.12naphtacène, *bis* (*p*-bromophényl)-9.11diphényl-10.12dibromo-2.6 naphtacène, tétra(*p*-bromophényl)-9.10.11.12dibromo-2.6naphtacène, diphényl-9.11dinaphtyl-10.12naphtacène, dixényl-9.11diphényl-10.12naphtacène, tétraphényl-2.6.10.12dixényl-9.11naphtacène, tétraphényl-1.4.9.10anthracène, pérylène et diphényl-2.5benzo-3.4thiofène (diphénylisobenzothiofène). On y trouve ainsi, en dehors de dix naphtacènes (rubrène compris), un anthracène et deux corps de structures très différentes, pérylène et surtout diphénylisobenzothiofène.

([1]) Séance du 28 août 1944.

([2]) Ch. Dufraisse, Chr. Pinazzi et J. Baget, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 759.

Les corps dont l'action accélératrice s'est montrée faible ou nulle ont été :

Naphtacène, dichloro-9.11-diphényl-10.12naphtacène, dicarboxéthyl-9.11diphényl-10.12naphtacène, iodo-9-triphényl-10.11.12naphtacène, carboxéthyl-9triphényl-10.11.12 naphtacène, diphényl-9.11*bis*(méthoxy-4'phényl)-10.12naphtacène, phénylène-9.12diphényl-10.11naphtacène, diphénylène-9.12.10.11naphtacène, diphényl-9.10diphénylène-9.12.10.11dihydro-9.10naphtacène, diphényl-9.10tétrahydro-1.2.3.4naphtacène, dihydroxy-11.12naphtacènequinone (isoéthinediphtalide), diphényl-9.10benzanthracène-1.2, diphényl-9.10tétraméthylène-1.2anthracène, anthracène, diphényl-1.4anthracène, diphényl-9.10anthracène, di-α-naphtyl-9.10anthracène, di-β-naphtyl-9.10anthracène, diméthoxy-1.4diphényl-9.10anthracène, dianthranyle-9.9', diphényl-10.10'dianthranyle-9.9', diphénylène-1.9.4.10anthracène (rubicène), phénanthrène, diphényl-9.10phénanthrène, naphtalène, diphényl-1.4naphtalène, oxyde de dinaphtylène, dibenzoylène-1.2.3.4naphtalène, diphénylfulvène, fluorène, fluorénone, α-coumaranone, β-coumaranone, α-β-coumaranedione, diphényl-2.5benzo-3.4furan (diphénylisobenzofuran), xanthone, fluorescéine, acridine, phényl-9acridine, diphénylméthane, benzophénone, triphénylméthane, lin.tétraphényle, diphénylamine, hydroquinone, carotène-β. Il faut enfin ajouter le pentacène, dont la solubilité est très faible.

Ces essais représentent une première prospection déjà assez étendue parmi les structures et les agencements que l'on pouvait supposer aptes à intervenir dans le phénomène. Quelques observations s'en dégagent.

Tout d'abord l'enchaînement des acènes paraît le plus favorable à la catalyse, puisque douze des treize corps actifs sont des dérivés acéniques, le pérylène étant à considérer lui-même comme un anthracène compliqué d'une double cyclisation en 1.9 et 5.10. Cependant la structure est incontestablement insuffisante par elle-même puisque, d'une part, de nombreux naphtacènes et anthracènes sont dépourvus de la propriété catalytique et que, d'autre part, le diphénylisobenzofuran est inactif contrairement à son analogue thiofénique. En conséquence, sans être déterminante, la structure doit avoir un effet notable, comme le montre, en dehors du groupement des principaux corps actifs autour de la structure acénique, l'inactivité d'autres structures variées.

Ni le profil du spectre d'absorption, ni sa position ne paraissent avoir d'influence, puisque le spectre du dichlorodiphénylnaphtacène, corps inactif, est presque superposable à celui du rubrène, le plus actif des catalyseurs.

D'autre part il figure dans la liste ci-dessus quelques fonctions ; il est à noter qu'aucune ne paraît être activante, pas même le carbonyle, pourtant connu comme photoactif pour certaines réactions d'oxydation.

Un facteur peut-être plus influent que la structure pourrait être la fluorescence. Mais, ici encore, rien d'absolument tranché ne s'est manifesté. Bien qu'actif, le tétraphénylanthracène n'est pas fluorescent en CS^2 et, d'autre part, plusieurs corps inactifs sont fluorescents dans le même milieu. Un motif plausible de mettre en cause la fluorescence serait l'action extinctrice, faible mais nette, qu'exerce sur elle le soufre, et que l'oxygène possède aussi à un certain degré, comme on le sait déjà.

De nouvelles expériences sont nécessaires pour suggérer un mécanisme de cette catalyse et voir, en particulier, si elle a quelque relation avec le phénomène de la photooxydation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Union labile de l'oxygène au carbone. Photooxydes de mésodiphénylanthracènes méthylés.* Note [1] de Mlle **Marie-Thérèse Mellier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Quand il est en position α sur le mésodiphénylanthracène, le méthyle trouble la photooxydation et la dissociation des photooxydes obtenus, tout en abaissant la température d'émission de l'oxygène, c'est-à-dire en le rendant un peu plus mobile [2]. Pour voir quelle est son action en β, nous étudions ici la photooxydation du mésodiphénylanthracène diméthylé-2.3. Nous recherchons, en second lieu, quelle est l'influence d'un deuxième groupement en 4 (chlore ou méthoxyle) sur l'état de labilité de l'oxygène dans le photooxyde méthylé-1.

Le photooxyde diméthylé-2.3, que l'on obtient avec un rendement de 90 % par insolation, 1 heure environ, d'une solution à 1 °/₀₀ de l'hydrocarbure correspondant dans le sulfure de carbone, est un produit blanc-neige qui cristallise dans le sulfure de carbone en prismes incolores. Il se dissocie à la température normale (180°), en dégageant de l'oxygène pur avec un rendement de 90 % et en régénérant l'hydrocarbure initial inaltéré. De même que le photooxyde méthylé en 2 [3], il se comporte comme s'il n'y avait pas de méthyles. Ceci est une preuve en faveur de l'hypothèse précédemment émise [2], que l'influence des méthyles en α serait due à une cause de nature stérique (présence des mésophényles voisins). Cet empêchement stérique n'existe plus lorsque les méthyles sont en β. Considérons, à présent, l'influence conjuguée du méthyle et du chlore d'une part, du méthyle et du méthoxyle d'autre part : les mésodiphénylanthracènes méthylé-1 chloré-4 et méthylé-1 méthoxylé-4, comme dans le cas des hydrocarbures méthylé-1 et diméthylé-1.4 étudiés précédemment [2], ne se photooxydent pas simplement, en solution sulfocarbonique à 1 °/₀₀, car ils se résinifient vite à la lumière; les rendements en photooxyde purifié sont aussi médiocres (25 %).

Le photooxyde méthylé-1 chloré-4 est un produit blanc légèrement jaune, cristallisé; il se dissocie à température plus élevée que dans le cas des photooxydes méthylé-1 et diméthylé-1.4 (190° au lieu de 170°) et donne un rendement en oxygène de 77 % (au lieu de 60 %). On voit ici que l'influence stabilisante du chlore en α [4] sur l'oxygène du photooxyde l'emporte sur l'influence mobilisante du méthoxyle.

---

(1) Séance du 28 août 1944.

(2) Ch. Dufraisse, M.-T. Mellier et G. Ragu, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 121.

(3) Duveen et Willemart, *Chem. Soc.*, **116**, 1939, p. 1.

(4) M.-T. Mellier, *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 188.

Il était particulièrement intéressant d'étudier l'influence conjuguée de deux radicaux mobilisants [méthyle et méthoxyle ([5])], situés dans les positions les plus favorables (positions 1.4); à cet effet nous avons préparé le photooxyde méthylé-1 méthoxylé-4; c'est un produit blanc légèrement jaune, cristallisé; à 180°, il se décompose brusquement; il ne dégage que peu d'un gaz ne contenant que 3 % d'oxygène par rapport à celui qui avait été fixé, accompagné de la moitié environ d'anhydride carbonique; dans les résidus de décomposition nous avons pu identifier, au milieu de résines, le corps anthracénique initial, en quantités largement supérieures à celles qui correspondraient à une dissociation de 3 %, ce qui prouverait qu'une partie de l'oxygène libéré s'est fixée sur les molécules voisines. Ainsi, au lieu d'accentuer, comme le fait un deuxième méthoxyle, l'action mobilisante du méthoxyle en 1 sur l'oxygène ([6]), le méthyle trouble complètement la dissociation; le photooxyde méthylé-1 méthoxylé-4 se comporte à peu près comme un anthracène dépourvu d'aryle en méso ([7]), ce qui n'a pas encore été observé chez les mésodiarylanthracènes étudiés jusqu'ici.

Les trois corps anthracéniques ont été préparés par la méthode usuelle : phénylation de l'anthraquinone correspondante et réduction par IH du diquinol formé. On a obtenu par cette voie le dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 diphényl-9.10 diméthyl-2.3 anthracène, $C^{28}H^{24}O^{2}$, cristaux incolores, F inst. 228,5-229°; le diphényl-9.10 diméthyl-2.3 anthracène, $C^{28}H^{22}$, cristaux jaunes, F inst. 251-252°; le dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 diphényl-9.10 méthyl-1 chloro-4 anthracène, $C^{27}H^{21}O^{2}Cl$, cristaux incolores, F inst. 250,5-251°,5; le diphényl-9.10 méthyl-1 chloro-4 anthracène, $C^{27}H^{19}Cl$, cristaux jaunes, F inst. 177,5-178°; le dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 diphényl-9.10 méthyl-1 méthoxy-4 anthracène, $C^{28}H^{24}O^{3}$, cristaux incolores, F inst. 215,5-216°; le diphényl-9.10 méthyl-1 méthoxy-4 anthracène, $C^{28}H^{22}O$, cristaux jaunes, F inst. 187-188°.

LITHOLOGIE. — *Sur quelques roches éruptives et métamorphiques bretonnes (feuille de Pontivy)*. Note de Mme **Élisabeth Jérémine**.

J'ai accompagné en été 1943 M. P. Pruvost et Mlle D. Le Maître dans leurs courses pour la révision de la feuille géologique de Pontivy. Je présente dans cette Note les résultats de mes observations. Mon étude se limite à la partie nord et nord-est de la feuille.

Granite. — Le massif cristallin entre Uzel et Plessala est constitué sur sa

([5]) Ch. Dufraisse et L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 9, 1942, p. 171.

([6]) Ch. Dufraisse, L. Velluz et R. Demuynck, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 111.

([7]) Ch. Dufraisse et M. Gérard, *ibid.*, 201, 1935, p. 428; A. Willemart, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 5, 1928, p. 556; Ch. Dufraisse et R. Priou, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 127.

bordure ouest par un granite intact à biotite ou à deux micas, à feldspath alcalin, accompagné de plagioclase; il devient, à mesure que l'on s'éloigne vers l'Est, de plus en plus écrasé; en outre, on constate près de Gausson et près de Plouguenast un changement important de la composition : la roche à faciès de granite se révèle dépourvue de feldspath alcalin, mais riche en quartz et en plagioclase et passe de ce fait aux diorites quartziques. Un diorite quartzique identique se retrouve dans un autre massif granitique au nord de Pontivy, celui de Rostrenen. Ce granite intrusif, d'âge namurien, normalement porphyroïde, passe près de Gouarec à une variété à grain fin, riche en biotite, sans grands cristaux et sans feldspath alcalin (1). Son analyse chimique (faite par F. Raoult, sur un échantillon étudié par M. A. Lacroix) amène aux paramètres magmatiques II.4(5).3.3′ et indique sa richesse en potasse et en chaux, ainsi qu'une faible teneur en silice libre calculée. Les deux granites d'âge différent, celui d'Uzel-Plessala étant le plus ancien, manifestent ainsi une même tendance vers l'enrichissement en chaux, probablement en raison des roches assez basiques qu'ils ont pu traverser lors de leur mise en place (2).

Dolérite. — Les schistes cristallins, les granites et les diorites quartziques entre Gausson et Langast, sont traversés par de nombreux filons de dolérite, soit verticaux (dykes), soit horizontaux (sills). Ces dolérites, probablement les plus récentes de cette région, sont peu modifiées; le plagioclase (labrador-andésine) est intact et l'augite à peine ouralitisée. Tel n'est pas le cas des dolérites intercalées en sills ou coulées concordantes avec la schistosité, à la limite des schistes dévoniens et carbonifères au nord de Merléac. Elles sont profondément modifiées avec production de minéraux appartenant à la zone supérieure du métamorphisme : albite, épidote, chlorite et ouralite. Elles sont accompagnées d'une manière assez constante par des schistes à grain fin, riches en chlorite et en épidote, mais sans feldspath, dont l'origine n'est pas facile à préciser (roches de contact probablement). Sur la première édition de la feuille, Ch. Barrois les a dénommés *schistes diabasiques* et, par erreur graphique, sa carte leur attribue une continuité, en réalité inexistante, car des dolérites franches sont constamment intercalées dans ces schistes.

Il existe encore des filons de roches mésocrates disséminés un peu partout (Les Écrédès, Saint-Tréphime, près Pontivy). Ce sont des microgabbros, des microdiorites et des dolérites qui ont subi une transformation assez intense. Sans pouvoir distinguer avec certitude quelle a été leur composition primitive, on constate qu'actuellement elles renferment du plagioclase et de l'amphibole, partiellement en grands cristaux, mais d'autre part désagrégés en fins cristaux et fibres (amphibole) provenant nettement de la recristallisation des grands cristaux anciens. Ce sont donc des roches recristallisées dans une zone de

(1) Ch. Barrois le signale également (*Ann. Soc. géol. du Nord*, 12, 1884, p. 6).

(2) Ch. Barrois, *Ann. Soc. géol. du Nord*, 60, 1935, p. 3.

métamorphisme plus profonde que les dolérites de Merléac et en voie de transformation en amphibolites.

Amphibolites. — Près du pont de Pertuis (nord de Langast) et à Plessala, Ch. Barrois a tracé deux bandes importantes d'amphibolites, intercalées dans les schistes (injectés de granite). L'amphibolite du premier gisement, bien orientée, est presque dépourvue de plagioclase; à Plessala elle en contient beaucoup plus, particulièrement au voisinage des filons blancs, composés d'oligoclase et de quartz, qui traversent l'amphibolite dans tous les sens. Ces mêmes filons, de leur côté, renferment parfois des cristaux isolés d'amphibole empruntés à l'amphibolite. D'après la forme de ces bandes on peut supposer que ce sont des filons d'anciennes dolérites transformées.

GÉOPHYSIQUE. — *Recherches sur la lumière du Ciel nocturne.* Note (1) de M. **Alexandre Dauvillier**, présentée par M. Charles Fabry.

Nous avons étudié les variations de l'intensité de la lumière nocturne au moyen de deux photomètres enregistreurs installés au Pic du Midi en 1938. L'un de ces appareils, spécialement conçu pour l'étude de la lumière zodiacale, a été décrit dans une précédente Note (2). Il possède un champ de 25° et est braqué au-dessus (11°) des horizons Ouest ou Est. Le second est l'enregistreur d'aurores polaires établi en 1933 au Scoresby Sund (3). Il comporte un amplificateur à trois étages et un milliampèremètre enregistreur inscrivant à l'encre sur papier étalonné. Il fonctionne entièrement sur le courant alternatif du secteur. Son ouverture est de 45° et il est ordinairement braqué, soit au zénith, soit au-dessus (13°) de l'horizon Nord. La sensibilité est contrôlée au moyen d'une lampe au néon munie de filtres, alimentée par l'une des lampes stabilovolt du redresseur.

Les quatre photocellules géantes à vide de Pressler sont interchangeables. Les domaines spectraux étudiés ont été le bleu (entre 3000 et 5000 Å, avec un maximum de sensibilité à 4300) et le rouge (de 5500 à 9000 Å, avec un maximum à 7500). Un filtre de rhodoïd rouge permet de limiter ce second domaine à 6300 Å.

La brillance du ciel nocturne étant sensiblement uniforme, les appareils ne comportent aucune optique.

Seules, 58 courbes photométriques relevées à l'Est et à l'Ouest dans des conditions parfaites, dont 21 prises dans le bleu, ont été retenues. Pour celles-ci l'intensité moyenne est remarquablement constante au cours de l'année et les écarts ne dépassent par $\pm$ 12 %. L'amplitude de la variation nocturne est du même ordre. Celle-ci peut présenter un maximum ou un minimum vers le milieu de la nuit, demeurer constante ou décroître continuellement.

(1) Séance du 28 août 1944.

(2) *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 189.

(3) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 181; *Journ. de Phys.*, 5, 1934, pp. 398-412.

Les 37 enregistrements obtenus dans le rouge peuvent, au contraire, accuser des variations considérables allant de 1 à 4.

L'amplitude de la variation nocturne est du même ordre que dans le bleu et l'allure des courbes est analogue.

Les enregistrements effectués au Nord l'ont été exclusivement dans le rouge : 58 courbes ont été retenues. Elles montrent des variations encore plus considérables de l'intensité, qui peut passer de 1 à 5. Dans le cours d'une même nuit elle peut demeurer constante ou présenter des variations lentes du simple au double. Elle peut passer par un minimum ou par un maximum vers le milieu de la nuit, croître ou décroître constamment. Un faible minimum suit fréquemment le crépuscule. Des variations rapides de faible amplitude sont exceptionnelles.

L'observation visuelle ou photographique de l'horizon Nord montre, en outre, de faibles phénomènes lumineux liés aux maxima des courbes photométriques. Ces phénomènes présentent toutes les brillances, depuis celles de l'aurore polaire caractérisée, très rare, jusqu'aux plus faibles lueurs perceptibles. C'est ainsi que le 19 septembre 1941, à 3^h45^m, trois groupes de rayons diffus s'élèvent au Nord jusqu'à 80° de hauteur. Peu après, une draperie, formée de 6 ou 7 rayons nets, se propage lentement vers l'Est. L'intensité pouvait atteindre 2 dans l'échelle internationale. Le 12 novembre 1942 à 5^h, de larges bandes aurorales parallèles et horizontales, dont la brillance atteignait 2 ou 3 fois celle de la Voie Lactée hors du Sagittaire, s'étendent, au Nord, de l'Est à l'Ouest jusqu'à 45° de hauteur (intensité 1). Plus fréquemment (16 observations), une faible bande lumineuse horizontale, dont la brillance ne dépasse pas celle de la Voie Lactée, s'élève au-dessus de l'horizon Nord, sur une hauteur de quelques degrés, s'étendant parfois jusqu'au Nord-Est ou jusqu'au Nord-Ouest, demeurant tranquille jusqu'à l'aube ou ne durant que quelques heures.

Ni la raie verte, ni la raie rouge n'ont jamais été perçues au spectroscope de poche. Ce phénomène est aussi fréquent en hiver qu'aux équinoxes. Il n'est naturellement pas observable d'avril à août, lorsque la Voie Lactée ou la lumière zodiacale envahissent l'horizon Nord.

Durant la *nuit claire* du 6 au 7 décembre 1942, alors que l'horizon Nord était particulièrement brillant, l'enregistrement effectué au Nord avec le filtre rouge a montré une forte intensité présentant de lentes ondulations horaires, tandis que l'enregistrement effectué à l'Est dans le rouge présentait des variations synchrones avec un profond minimum à 21^h et un maximum à 2^h (rapport 2, 1). Durant celle du 31 août au 1er septembre 1943, les variations, dans le même domaine spectral, étaient encore synchrones, au Nord et à l'Est, mais le maximum avait lieu à $22^h 30^m$ et le minimum à $0^h 30^m$.

Les courbes relevées simultanément au Nord et dans les directions Est ou Ouest sont généralement d'allure différente.

Ces résultats contribuent donc à justifier notre thèse ([1]) d'une continuité complète entre les phénomènes anormaux proprement dits et la luminescence du Ciel *nocturne* (même sous nos basses latitudes géomagnétiques) et confirment, par conséquent, la théorie basée sur l'excitation d'électrons ionosphériques secondaires.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur le géotropisme des fruits de Giroflée.* Note de M. **Roger Ulrich**, présentée par M. Auguste Chevalier.

Des courbures géotropiques ont été maintes fois observées sur des rameaux fructifères : l'axe principal, les pédoncules des fruits peuvent se redresser après avoir été déplacés de leur direction normale. Par contre les courbures géotropiques des fruits ne paraissent guère avoir attiré l'attention; il est vrai qu'on ne peut les observer facilement que sur des fruits allongés tels que les capsules d'Épilobes ou les siliques de Crucifères. Les observations rapportées ci-dessous concernent exclusivement la Giroflée (*Cheiranthus Cheiri* L.). Nous les classerons en trois groupes : A. *fruits observés dans les conditions naturelles;* B. *fruits portés par des rameaux isolés et alimentés en eau, au laboratoire;* C. *fruits isolés dont le pédoncule plonge dans une solution nutritive.*

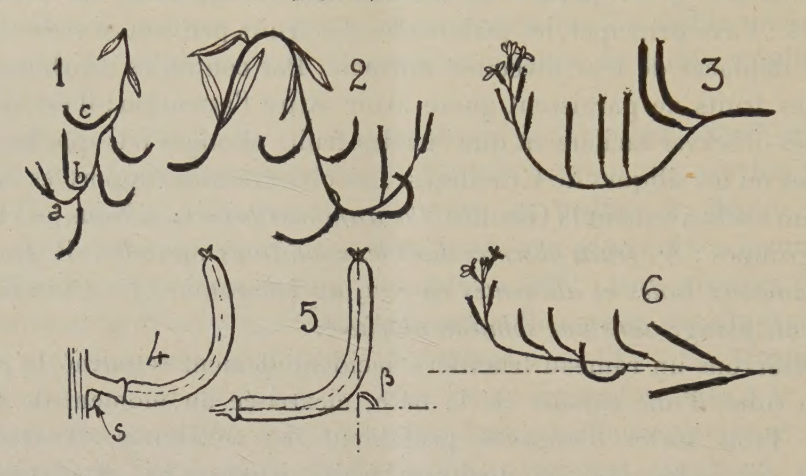
A. Observons un rameau fructifère accidentellement retourné la pointe en bas, à la suite d'une cassure de la base, cicatrisée au moment de l'examen (*fig.* 1). Trois sortes d'organes présentent des courbures : l'extrémité de l'axe (*a*), les pédoncules de quelques fruits jeunes (*b*), et certains fruits âgés (*c*). Ces courbures sont bien de nature géotropique, car la position de la plante par rapport au rocher qui la portait ne permettait pas de les attribuer à des conditions hétérogènes d'humidité ou d'éclairement. Le fruit est donc capable, dans certains cas au moins, de réponses géotropiques, comme l'axe principal. D'autres échantillons d'orientation anormale rencontrés dans la nature confirment ces observations (*fig.* 2 et 3). Remarquons que, dans tous les cas, les fruits les plus jeunes sont ramenés à leur position normale du fait du redressement de l'extrémité de l'axe; les fruits moyens deviennent verticaux par courbure du pédoncule, et certains fruits plus âgés seuls se courbent eux-mêmes. Nous avons également observé un fruit présentant une énergique réaction géotropique, conséquence d'une soudure du pédoncule avec l'axe de l'inflorescence (*s*, *fig.* 4).

Inclinons l'axe fructifère de quelques plants de Giroflée restés dans leur station naturelle, de manière à amener leur extrémité à peu près parallèle à la surface du sol; fixons-les dans cette position. Nous pourrons ensuite observer les faits suivants : *a*. la réaction géotropique négative des fruits peut apparaître en moins de 24 heures; *b*. elle est parfois très énergique ($\beta = 90°$; *fig.* 5); *c*. elle n'affecte que les fruits en cours de croissance au moment de la mise en expérience; les siliques les plus évoluées, rigides, ne se courbent plus; *d*. la

([1]) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 192; *Rev. Gén. Électr.*, 21, 1932, pp. 303, 477 et 793.

courbure est localisée vers le milieu du fruit qui est la région d'allongement maximum.

B. Récoltons des rameaux fructifères orientés normalement; inclinons-les plus ou moins et alimentons-les en eau par la section, puis suivons leurs réactions. Nous observerons les faits suivants (*fig.* 6) : *a.* les rameaux vigoureux réagissent plus vite que les faibles; *b.* les réactions sont d'autant plus franches que l'inclinaison des axes par rapport à la verticale est plus forte; *c.* la réaction de certains fruits est sensible en 24 heures et des courbures de siliques à angle droit s'observent en 48 heures (*fig.* 5); *d.* suivant les cas, les courbures affectent



exclusivement l'extrémité de l'axe, les pédoncules des fruits, le milieu des siliques, ou plusieurs de ces régions à la fois.

C. Pour mieux définir les conditions des expériences, des observations ont été faites sur des fruits isolés dont le pédoncule sectionné plongeait dans du liquide de Knop glucosé à 7 %, fréquemment renouvelé; ces fruits étaient conservés à l'obscurité, à l'étuve à 20°. Dans ces conditions, la croissance continue pendant quelques jours. Le tableau ci-dessous résume les résultats d'une expérience. L désigne la longueur des siliques en millimètres, α l'angle initial du fruit avec la verticale (en degrés), β l'angle formé par les deux parties rectilignes du fruit au cours de la courbure (*fig.* 5).

Mise en route.		Après 1 jour.		2 jours.		3 jours.		5 jours.	
L.	α.	L.	β.	L.	β.	L.	β.	L.	β.
14,5	25	15,5	0	17	ε	17	20	18	15
17	15	21	0	24	15	25	ε	26,5	0
19	20	21,5	10	23,5	15	25	15	26	25
28	40	34,5	0	38	25	39	20	39,5	30
39	35	46	0	50	0	50	0	50	0

Ces expériences ont conduit aux conclusions suivantes : *a.* lorsque la croissance est à son terme ou presque, il n'apparaît aucune courbure des fruits; *b.* 2 à 3 jours sont généralement nécessaires pour obtenir une réaction sensible à l'œil; *c.* les très petits fruits s'altèrent vite et réagissent mal; *d.* les siliques les plus inclinées sont le plus souvent les plus promptes à se courber.

Il résulte de l'ensemble de ces faits que les fruits de Giroflée sont susceptibles de présenter des réactions géotropiques dans les mêmes conditions et suivant les mêmes modalités que les organes végétatifs aériens. Un rameau fructifère plus ou moins couché, considéré dans son ensemble, peut présenter, au bout d'un temps suffisant, quatre comportements différents suivant le tronçon examiné : 1° courbure de l'*axe* au voisinage de la région de croissance terminale ; les fruits les plus jeunes retrouvent ainsi passivement leur orientation verticale ; 2° courbure des *pédoncules* des siliques plus âgées ; 3° déformation des *fruits* situés plus bas, ramenant à sa position normale la seule région distale du péricarpe ; 4° absence de toute réaction visible au niveau des fruits parvenus au terme de leur croissance.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le manganèse dans les tumeurs.*
Note de MM. **R. Marot** et **Marc Durand**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Alors que les publications consacrées aux variations intratumérales du fer et du cuivre abondent dans la littérature médicale, il est très curieux de constater que, jusqu'à présent, aucune recherche n'a été entreprise concernant le *manganèse*, dont les propriétés biologiques sont pourtant très voisines. Ce métal se comporte en effet, à l'égal des précédents, comme un puissant *catalyseur d'oxydation*, et son rôle dans les phénomènes de croissance et d'activité cellulaire a été bien mis en évidence depuis longtemps déjà par G. Bertrand et ses collaborateurs (1).

C'est encore à cet auteur que revient le mérite d'avoir montré la présence à peu près constante du manganèse dans toute la série animale et d'avoir en outre précisé quelle est la répartition de cet élément entre les divers tissus des organismes vivants (2).

C'est en partant de ces données qu'il nous a paru intéressant de déterminer si la dégénérescence tumérale d'un tissu entraîne des variations appréciables dans sa teneur en manganèse. A cet effet, disposant d'un lot de cinq tumeurs appartenant à des types différents, nous avons dosé ce métal comparativement pour chacune, dans la néoplasie elle-même et dans la partie attenante de l'organe correspondant encore demeurée indemne.

La technique que nous avons utilisée est la méthode colorimétrique mise au point par G. Bertrand (3). Elle est basée sur une transformation du manganèse en permanganate par le persulfate de potassium en présence d'azotate d'argent et en milieu nitrique. Nous avons opéré sur le résidu minéral obtenu par incinération des tissus au four électrique.

(1) G. Bertrand et M. Javillier, *Bull. Soc. Chim.*, 9, 1911, p. 629; 11, 1912, p. 212.
(2) G. Bertrand et F. Medigreceanu, *Bull. Soc. Chim.*, 11, 1912, pp. 665-680 ; *Comptes rendus*, 154, 1912, pp. 1450-1452.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 9, 1911, p. 361.

Voici les résultats exprimés en milligrammes de Mn pour 100^g de matières sèches :

Nature de la tumeur.	Tissu sain.	Tissu tuméral.
Leïomyome utérin	0,18	0,07
Épithéliome du corps de l'utérus	0,21	0,13
Sarcome fibroblastique de l'avant-bras	0,25	0,02
Leïomyome utérin	0,20	0,08
Épithéliome du rectum	0,14	0,06

Ainsi nous avons observé une diminution constante du taux du manganèse contenu dans le tissu tumoral par rapport au tissu sain d'origine, ceci quelle que soit la nature, bénigne ou maligne, de la néoplasie.

Ces résultats sont-ils en accord avec les faits déjà signalés touchant aux variations du fer et du cuivre à l'intérieur des néoformations ?

Il est, en réalité, bien difficile de fournir sur cette question une réponse bien nette, les conclusions auxquelles sont parvenus les divers expérimentateurs étant la plupart du temps assez contradictoires. Néanmoins il semble qu'à l'heure actuelle on tende plus volontiers à admettre la diminution de ces deux corps ([4]) dans les tissus en cours de cancérisation, opinion qui viendrait à l'appui de nos constatations.

Les quelques chiffres que nous apportons ici ne présentent pas un intérêt purement documentaire. Ils viennent en quelque sorte confirmer la théorie de J. Thomas et Fialip (*Les Néoplasmes*, 4, II, 1925), inspirée de G. Bertrand ([5]) relative à la genèse des tumeurs. On sait en effet que, selon cette hypothèse, le cancer résulterait d'une rupture dans l'équilibre normal existant dans l'organisme entre les protéines et les métaux oxydants, rupture s'effectuant aux dépens de ces derniers et provoquant ainsi une prééminence des facteurs réducteurs, qui sont constructifs, sur les processus d'oxydation, qui ont une action inverse.

La séance est levée à $17^h 15^m$.

L. B.

([4]) Pour le fer, A. Robin, *Bull. gén. de Thérap.*, 15 février 1913, n° 6; pour le cuivre, H.-J. Taverne, *Nederland Tijdschr. Genees. Kunde*, 1923, p. 2810; Ex. *Chemical Abstracts*, 18, 1924, p. 1701; C. Cavina, *Tumori*, 5, 1931, p. 27; H. Zondek et M. Bandman, *Deutsch. med. Wochenschr.*, 59, 1933, pp. 91-94.

([5]) *Comptes rendus*, 124, 1896, p. 1032.